

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-233627

⑬ Int. Cl. 5

C 07 C 27/04
 B 01 J 23/80
 C 07 C 31/20
 C 07 D 307/08
 // C 07 B 61/00

識別記号

| | |
|-----|---------|
| | 厅内整理番号 |
| X | 8827-4H |
| B | 8017-4G |
| | 8827-4H |
| | 7822-4C |
| 300 | |

⑭ 公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造方法

⑯ 特 願 平1-53739

⑰ 出 願 平1(1989)3月8日

⑱ 発 明 者 鈴 木 貞 勝 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亞燃料工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 稲 垣 裕 之 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亞燃料工業株式会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 上 野 廣 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亞燃料工業株式会社総合研究所内

㉑ 出 願 人 東 燃 料 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明細書

1. 発明の名称

1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 銅、亜鉛およびアルミニウムを含む固体触媒の存在下で、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を、気相で接触水素化することを特徴とする1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造方法に關し、さらに詳しく述べては、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を、触媒の存在下に気相で接触水素化して1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを製造する方法に関する。

従来の技術

1, 4-ブタンジオールはポリブチレンテレ

フタレート樹脂やポリウレタン樹脂などの原料として有用な化合物である。従って、1, 4-ブタンジオールの安価でかつ効率のよい製造方法の開発が強く望まれている。

従来公知である、無水マレイン酸および／または無水コハク酸またはそれらの誘導体の接触水素化による、アーブチロラクトンまたは1, 4-ブタンジオールの製造方法としては、以下のようないわゆる開示されている。

(1) 無水マレイン酸または無水コハク酸などを亜鉛-銅-クロムからなる触媒を用い、気相にて接触水素化するアーブチロラクトンの製造方法(特公昭44-32567号公報)。

(2) 無水マレイン酸および／または無水コハク酸を、酸化銅-酸化ベリリウム-酸化亜鉛還元触媒存在下に、気相で接触水素化することによるアーブチロラクトンの製造方法(特公昭47-23294号公報)。

(3) 無水マレイン酸および／またはマレイン酸をVII族およびVIII族の元素または化合物を

含む触媒の存在下に、液相で水添することによる1, 4-ブタンジオールの製造方法（特開昭51-133212号公報）。

(ii) マレイン酸ジエステルまたはフマル酸ジエステルなどを亜クロム酸銅触媒の存在下に、気相で水素添加分解して、1, 4-ブタンジオールを製造する方法（特開昭61-22035号公報、特表昭62-501702号公報）などである。

また、本発明者らも、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を酸化銅－酸化亜鉛触媒の存在下に、気相にて接触水素化を行うことによる1, 4-ブタンジオールの製造法を提案している（特願昭63-175062号）。

一方、テトラヒドロフランもポリテトラメチレングリコールなどの原料およびポリ塩化ビニルやポリウレタンなどの溶剤として有用な化合物であり、1, 4-ブタンジオールとともに、安価でかつ効率のよい製造方法の開発が望まれ

ている。

従来公知である、無水マレイン酸および／または無水コハク酸などの接触水素化によるテトラヒドロフランの製造方法としては、以下のようなものが開示されている。

(i) 無水マレイン酸および／または無水コハク酸および／またはアーブチロラクトンなどを銅系触媒および脱水触媒の混合触媒の存在下に、気相で、水添、脱水することによるテトラヒドロフランの製造方法（特公昭48-30272号公報）。

(ii) 無水マレイン酸および／または無水コハク酸などをパラジウム、コバルトおよびニオブからなる固体触媒の存在下に、液相で水素化することによるアーブチロラクトンおよび／またはテトラヒドロフランの製造方法（特開昭62-111975号公報）などである。

また、本発明者らも、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を、銅、クロムおよびマンガンを含む固体触媒の存在下に、気相

にて接触水素化を行うことによるテトラヒドロフランおよび1, 4-ブタンジオールの製造方法を提案している（特願昭63-313760号）。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記に開示された1, 4-ブタンジオールの製造方法では、以下のような問題点を有していた。すなわち、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を触媒の存在下、気相で接触水添する方法においては、本発明者らが提案した方法を除いて、アーブチロラクトンしか生成せず、目的とする1, 4-ブタンジオールが得られないという問題点があった。また、無水マレイン酸および／またはマレイン酸を触媒の存在下、液相で水添する方法においては約200kg/m³という高圧を必要とし、従って膨大な設備費および運転費が必要であるという問題点があった。さらに、マレイン酸ジエステルなどを触媒の存在下で、気相で水添分解する方法においては、上記のような高圧は必要としな

いが、無水マレイン酸をジエステル化する工程が必要となりプロセスが極めて複雑になるという問題点があった。すなわち、モノエステルをジエステルに変換する反応は平衡反応であるため、充分に反応を進行させるためには2段階の反応工程が必要となり、モノエステル化の工程を含めると3段階の反応工程の追加が必要である。

一方、上記に開示されたテトラヒドロフランの製造方法では、以下のような問題点を有していた。すなわち、無水マレイン酸などを銅系触媒および脱水触媒の混合触媒の存在下で、テトラヒドロフランを製造する方法においては、3つの反応帯域に分けて水添、脱水を行う必要があるため、反応装置が複雑となるとともに、プロセスが複雑化するという問題点があった。また、パラジウム、コバルトおよびニオブからなる触媒を用いる方法では、液相で水素化反応を行うため高圧を必要とするうえに、アーブチロラクトンを多量に副生するという問題点があっ

た。

また、従来、無水マレイン酸および／または無水コハク酸の気相における接触水素化による1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの併産方法は本発明者らが既に提案した以外にはく知られていなかった。

本発明は無水マレイン酸および／または無水コハク酸から1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを製造するに際し、設備費および運転費が高い、プロセスが複雑化するという従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの安価でかつ効率のよい併産方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

発明の要旨

本発明者らは、無水マレイン酸および／または無水コハク酸の直接水添を低圧下で行って、1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランが製造できうればそのメリットは大きいと

銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム触媒を還元したものである。このような触媒は、たとえば水に硝酸銅などの銅化合物、硝酸亜鉛などの亜鉛化合物および硝酸アルミニウムなどのアルミニウム化合物を溶解し、加温攪拌下に炭酸ナトリウム水溶液を溶液が中性になるまで滴下混合し、得られた固体を濾過により回収し、乾燥、焼成工程を経た後、成形機を用いて所定の形状に成形することにより調製する。この調製法では酸化銅－酸化亜鉛－酸化アルミニウム触媒が得られる。

本発明の触媒の還元は、たとえば、2容量%の水素を含む窒素ガスを触媒に対して、常温・常圧換算でのガス空間速度 (G.H.S.V.、以下、G.H.S.V.は、すべて常温・常圧換算値で示す。) 2400時間⁻¹程度で数十kg/cm²Gの加圧下に170℃にて1昼夜流通後、さらに水素濃度を徐々に上げ100容量%として、触媒床温度200℃にて数時間流通することにより処理を行う。

考へ、その気相水添法を種々検討した。

また、従来、無水マレイン酸および／または無水コハク酸の気相水添においてアーブチロラクトンしか得られていないのは、いずれも低い水素／原料比かつ常圧近辺で反応を行っているためであると考え、従来より高い水素／原料比および気相を保てる範囲内の加圧下で水素化反応を行ったところ高収率で1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを併産しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は無水マレイン酸および／または無水コハク酸を接触水素化して1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを製造する方法において、銅、亜鉛およびアルミニウムを含む固体触媒の存在下に、気相で反応を行うことを特徴とする1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造方法に関するものである。

触媒

本発明で用いられる触媒は、通常は予め酸化

溶媒

本発明で用いられる溶媒は特に限定しないが、たとえば、アーブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、1, 4-ジオイサンなどが用いられる。このうちアーブチロラクトンは、無水マレイン酸および無水コハク酸の良溶媒であるとともに水添生成物の一つであり、かつ1, 4-ブタンジオールの中間体と考えられるので特に好ましい。また溶媒は用いなくともよい。

接触条件

無水マレイン酸および／または無水コハク酸と水素ガスとの混合気体と触媒との接触は、従来から知られている方法の中から適宜選択できる。たとえば、混合気体と接触とを固定床方式で接触させる方法、移動床方式で接触させる方法、流動床方式で接触させる方法などを採用することができる。また場合によっては、混合気体と触媒を回分方式で接触させることもできる。

無水マレイン酸および／または無水コハク酸

と水素ガスとの混合気体と触媒との接触時間は、G.H.S.V.で1000～10000時間⁻¹、好ましくは1500～20000時間⁻¹程度である。

本発明における反応温度は170～280℃程度であり、反応圧力は10～100kg/cm²G程度であり、無水マレイン酸および/または無水コハク酸に対する水素ガスのモル比は50～1500程度である。反応温度、反応圧力および水素ガス/原料モル比は系を気相に保ちうる範囲から適宜選択される。

但し、水素ガス/原料モル比が50未満であると、反応速度の低下および炭素状物質の生成による触媒劣化を引起し易く、一方1500を超えると大量の水素をリサイクルしなければならないので経済的に不利となりいずれも好ましくない。

本発明における生成物中の1,4-ブタンジオールとテトラヒドロフランの生成比は、用いる触媒の組成比、反応圧力および反応温度によ

り異なるものの、一般的には、モル比でテトラヒドロフラン/1,4-ブタンジオール=1/50～100/0の範囲である。

また反応終了後の反応混合物中の1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランは公知の方法、たとえば蒸留などにより容易に分離できる。

発明の効果

本発明の方法により、無水マレイン酸および/または無水コハク酸から1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを1段階反応にて高収率で得ることができ、かつその製造プロセスを著しく簡略化できうる。さらに、液相水添技術と比較して、はるかに低圧下で1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを製造することができるので、設備費および運転費を低減できるという効果が得られる。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

割合で40kg/cm²Gの加圧下G.H.S.V.9600時間⁻¹の条件下で流通した。生成物はガスクロマトグラフィーにより分析し、生成物の同定はGC-MSによって行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1,4-ブタンジオールが22.2モル%、テトラヒドロフランが72.2モル%およびターブタノールが4.2モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例2

触媒の還元処理時の圧力および反応圧力を15kg/cm²G、反応温度を210℃、無水マレイン酸とターブチロラクトンのモル比を1/3、G.H.S.V.を3200時間⁻¹とした以外は、実施例1と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1,4-ブタンジオールが12.9モル%、テト

ラヒドロフランが 80.5 モル% および n-ブタノールが 3.2 モル% 生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 3

銅、亜鉛、アルミニウムを金属としてそれぞれ 26.0 重量%、30.6 重量%、および 5.0 重量% 含有する市販の銅亜鉛アルミニウム系酸化物触媒（東洋シーシーアイ㈱製商品名 C-18-HC）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル% であり、供給した無水マレイン酸に対し、1,4-ブタンジオールが 29.9 モル%、テトラヒドロフランが 65.5 モル% および n-ブタノールが 4.6 モル% 生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 4

銅、亜鉛、アルミニウムを金属としてそれぞれ 19.3 重量%、29.2 重量%、および 9.1 重量% 含有する市販の銅-亜鉛-アルミニウム系

ヒドロフランが 44.0 モル% および n-ブタノールが 2.6 モル% 生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 6

硝酸銅 ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) 48.32 g、硝酸亜鉛 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 119.0 g および硝酸アルミニウム ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 75.03 g を水 600 ml に溶解した。この溶液を 70 ~ 75 ℃ に保ちながら攪拌下に 1 モル/l の濃度の炭酸ナトリウム水溶液を、溶液の pH が 7.3 になるまで滴下し、その後約 80 ℃ に保って 90 分間攪拌を続けた。放冷後、得られた固体を濾別し、60 ℃ の温水約 10 l を用いて通水洗浄した。その後、120 ℃ にて空気を送りしながら 1.2 時間乾燥し、さらに 400 ℃ にて 3 時間焼成して 60 g の固体を得た。この固体を成形、粉碎後 6 ~ 10 メッシュをふるいとり、酸化銅、酸化亜鉛および酸化アルミニウムからなる固体触媒を得た。得られた触媒の銅、亜鉛、アルミニウムの金属としての含有量はそれぞれ 18.3 重

酸化物触媒（東洋シーシーアイ㈱製商品名 MDC-2）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル% であり、供給した無水マレイン酸に対し、1,4-ブタンジオールが 40.0 モル%、テトラヒドロフランが 28.0 モル% および n-ブタノールが 1.3 モル% 生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 5

銅、亜鉛、アルミニウム、カルシウムを金属としてそれぞれ 21.1 重量%、42.5 重量%、4.0 重量% および 1.0 重量% 含有する市販の銅亜鉛アルミニウム系酸化物触媒（東洋シーシーアイ㈱製商品名 C-61）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル% であり、供給した無水マレイン酸に対し、1,4-ブタンジオールが 8.4 モル%、テトラ

ヒドロフランが 44.0 モル% および n-ブタノールが 2.6 モル% 生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

上記で調製した触媒 15 cc を用いて、実施例 2 と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル% であり、供給した無水マレイン酸に対し、1,4-ブタンジオールが 5.6 モル%、テトラヒドロフランが 57.2 モル% および極く微量の n-ブタノールが生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 7

無水マレイン酸を無水コハク酸に代えた以外は、実施例 2 と同様にして触媒の還元処理および反応を行ったところ、実施例 2 とほぼ同様の反応生成物が得られた。

実施例 8

実施例 1 で使用した還元触媒を用い、無水マレイン酸の 1,4-ジオキサン溶液（無水マレイン酸 / 1,4-ジオキサン = 1 / 3 モル比）および水素を無水マレイン酸 1 モルに対し 800

モルの割合で、210℃、15kg/cm²Gの加圧下、G.H.S.V.3500時間⁻¹の条件下で流通した。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、テトラヒドロフランが94.1モル%およびn-ブタノールが4.9モル%生成した。尚、無水コハク酸、1,4-ブタンジオールおよびアーブチロラクトンは生成物中より検出されなかった。

実施例9

実施例6で使用した還元触媒を用い、溶媒を使用せずに、無水マレイン酸と水素の混合気体(1:600モル比)を220℃、60kg/cm²Gの加圧下、G.H.S.V.4800時間⁻¹の条件下で流通した。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1,4-ブタンジオールが15.3モル%およびテトラヒドロフランが83.4モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなか

モル%であり、供給した無水マレイン酸と無水コハク酸の和に対して、1,4-ブタンジオールが20.3モル%、テトラヒドロフランが75.1モル%およびn-ブタノールが3.8モル%生成した。

代理人 内田 明
代理人 萩原 亮一
代理人 安西 篤夫

った。

比較例1

銅成分を含む化合物を加えなかった以外は、実施例6と同様の方法で酸化亜鉛-酸化アルミニウム触媒を調製した。

上記で調製した触媒15ccを用いて、実施例1と同様にして触媒の還元処理および反応を行ったところ、無水マレイン酸はまったく転化しなかった。

実施例10

無水マレイン酸のアーブチロラクトン溶液の代わりに、無水マレイン酸と無水コハク酸をアーブチロラクトンに溶解した溶液(無水マレイン酸/無水コハク酸/アーブチロラクトン=3/1/4モル比)を用い、水素を無水マレイン酸、無水コハク酸およびアーブチロラクトンの和1モルに対し200モルの割合で流通した以外は実施例1と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100

手 続 补 正 書

平成1年6月22日

特許庁長官 吉田文毅殿

- 1.事件の表示 平成1年特許願第53739号
2.発明の名称 1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造方法

3.補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号
名称 東亜塗料工業株式会社
代表者 中原伸之

4.代理 人

〒105 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号
虎ノ門千代田ビル 電話(504)1894番
氏名 弁理士(7179) 内田 明
(ほか2名)



5.補正命令の日付 自発補正

6.補正により増加する発明の数 なし

特許庁
1.6.22

7. 振正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 振正の内容

- (1) 明細書第2頁下から第1行目の「VII族」を「VIII族」と訂正する。
- (2) 明細書第10頁第5行目の「1.4-ジオイサン」を「1.4-ジオキサン」と訂正する。
- (3) 明細書第11頁下から第8行目の「低下みよび」を「低下および」と訂正する。
- (4) 明細書第12頁第11行目の「1段階反応」を「1段反応」と訂正する。
- (5) 明細書第13頁第4行目の「東洋シーシー-アイ錠製商品名C-」を「東洋シーシーアイ錠製商品名C」と訂正する。
- (6) 同第13頁下から第3行目の「ターフチロラクトン」を「タープチロラクトン」と訂正する。
- (7) 明細書第15頁第8行目の「東洋シーシー-アイ錠製商品名C-18」を「東洋シーシーアイ錠製商品名C18」と訂正する。

- (8) 明細書第20頁下から第1行目の「無水マレイン酸の転化率は100」を「無水マレイン酸および無水コハク酸の転化率はともに100」と訂正する。

手 線 振 正 書

平成1年7月28日

特許庁長官 吉田文毅殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第53739号
 2. 発明の名称 1.4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製造方法

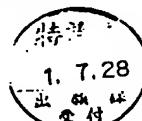
3. 振正をする者

事件との関係 特許出願人
 住 所 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号
 名 称 東亜薬業株式会社
 代表者 中原伸之

4. 代理人 〒105
 住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号
 氏 名 弁理士(7179) 内田明
 (ほか2名)

5. 振正命令の日付 自発補正

6. 振正により増加する発明の数 なし



7. 振正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 振正の内容

- (1) 明細書第2頁下から第1行目の「VII族」を「VIII族」と訂正する。
- (2) 明細書第10頁第5行目の「1.4-ジオイサン」を「1.4-ジオキサン」と訂正する。
- (3) 明細書第11頁下から第8行目の「低下みよび」を「低下および」と訂正する。
- (4) 明細書第12頁第11行目の「1段階反応」を「1段反応」と訂正する。
- (5) 明細書第13頁第4行目の「東洋シーシー-アイ錠製商品名C-」を「東洋シーシーアイ錠製商品名C」と訂正する。
- (6) 同第13頁下から第3行目の「ターフチロラクトン」を「タープチロラクトン」と訂正する。
- (7) 明細書第15頁第8行目の「東洋シーシー-アイ錠製商品名C-18」を「東洋シーシーアイ錠製商品名C18」と訂正する。

- (8) 明細書第20頁下から第1行目の「無水マ
レイン酸の転化率は100」を「無水マレイ
ン酸および無水コハク酸の転化率はともに
100」と訂正する。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-233627

(43)Date of publication of application : 17.09.1990

(51)Int.CI.

C07C 27/04
B01J 23/80
C07C 31/20
C07D307/08
// C07B 61/00

(21)Application number : 01-053739

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 08.03.1989

(72)Inventor : SUZUKI SADAKATSU
INAGAKI HIROYUKI
UENO HIROSHI

(54) PRODUCTION OF 1,4-BUTANEDIOL AND TETRAHYDROFURAN

(7)Abstract:

PURPOSE: To readily and economically obtain the subject substance which is a raw material for polybutylene terephthalate resin, etc., or a solvent for polyurethane, etc., in one-stage reaction by catalytically hydrogenating maleic anhydride and/or succinic anhydride in the vapor phase in the presence of a specific solid catalyst.

CONSTITUTION: Maleic anhydride or succinic anhydride or both are catalytically hydrogenated at a molar ratio of the hydrogen gas to the maleic anhydride, etc., within the range of preferably 50–1,500 in the vapor phase in the presence of a solid catalyst containing an acid, zinc and aluminum at 170–280°C reaction temperature under 10–100kg/cm²G reaction pressure to afford the objective compound. The formation molar ratio of 1,4-butanediol to tetrahydrofuran in the resultant product is within the range of (1/50)–(100/0). A copper oxide–zinc oxide–aluminum oxide catalyst is previously reduced and normally used as the above-mentioned catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office